



⑯ ⑫ **Offenlegungsschrift**
⑯ ⑯ **DE 101 31 479 A 1**

⑯ Int. Cl.⁷:
C 07 B 63/04
C 07 C 67/62
C 07 C 69/54
C 09 K 15/06
C 07 D 311/72
C 09 D 133/10
C 09 D 7/12

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 101 31 479.5
⑯ ⑯ Anmeldetag: 29. 6. 2001
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 6. 2. 2003

DE 101 31 479 A 1

⑦ ⑯ Anmelder:
Röhm GmbH & Co. KG, 64293 Darmstadt, DE
⑦ ⑯ Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189
Wiesbaden

⑦ ⑯ Erfinder:
Schmitt, Bardo, 55120 Mainz, DE; Knebel, Joachim,
64665 Alsbach-Hähnlein, DE; Omeis, Marianne,
64673 Zwingenberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Farbstabilisierung von grundstabilisierten ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere von grundstabilisierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten
⑯ Offenbart wird die Verwendung wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe der Tocopherole zur Farbstabilisierung von ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, die bereits wenigstens einen Polymerisationsinhibitor zur Grundstabilisierung oder Lagerstabilisierung aufweisen. Derart farbstabilisierte und polymerisationsinhibierte Monomere werden bevorzugt in Clearcoatlacken und High Solid-Lacken eingesetzt.

DE 101 31 479 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Stabilisierung polymerisierbarer Verbindungen, so genannter Monomere. Insbesondere betrifft die Erfindung die Farbstabilisierung von ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, die bereits wenigstens einen Polymerisationsinhibitor zur Grundstabilisierung oder Lagerstabilisierung aufweisen.

[0002] Ethylenisch ungesättigte Monomere neigen mehr oder weniger zur spontanen Polymerisation. Die Polymerisationsreaktion ist eine Kettenreaktion, die im allgemeinen durch freie Radikale ausgelöst wird. Deren Entstehung kann durch Licht und/oder Einfluß von Temperatur begünstigt werden. Zur Vermeidung einer spontanen Polymerisation werden die Monomere sowohl während ihrer Herstellung als auch während der Lagerung durch Zugabe von Polymerisationsinhibitoren stabilisiert. Die Zahl der Polymerisationsinhibitoren zur Grund- oder Lagerstabilisierung von ethylenisch ungesättigten Monomeren ist Legion.

[0003] Die unerwünschte spontane Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren zeigt sich beispielsweise durch eine Zunahme der Viskosität des häufig unter Standardbedingungen von Druck und Temperatur (Atmosphärendruck und Raumtemperatur) flüssigen Monomeren. Ob ein flüssiges Monomer polymere Anteile enthält oder ob sich während eines Lagerzeitraumes dieser Anteil an polymeren Bestandteilen ändert, meistens also zunimmt, kann zum Beispiel mittels nephelometrischer Messungen sehr exakt bestimmt werden.

[0004] Für viele Anwendungen ist jedoch nicht nur eine spontane vorzeitige Polymerisation der Monomeren problematisch, auch die Farbe der Monomeren ist von Interesse. Lacke enthalten häufig radikalisch härtende (polymerisierbare) Monomere. Bei Klarlacken (Clearcoatlacke) und High Solid-Lacken wird besonderer Wert darauf gelegt, dass sie frei von Eigenfarbe sind, also keine Verfärbungen aufweisen. Daher dürfen weder über bereits farbstichige Monomere Verfärbungen in die Lackzusammensetzungen eingeschleppt werden, noch dürfen sich während der Lagerung der Lackzusammensetzung vor deren eigentlicher Applikation zusätzliche Verfärbungen oder Farbstiche ausbilden. Beides führt zu einer Unbrauchbarkeit der Clearcoat- und High Solid-Lacke.

[0005] Insbesondere bei Hydroxyalkyl(meth)acrylaten kann bei der Lagerung vor Abmischung des Lackes eine Gelbfärbung beobachtet werden, die prohibitiv für die Anwendung des Monomeren bei solchen Anwendungen ist, bei denen Farblosigkeit (Fehlen von Eigenfarbe) Voraussetzung ist.

[0006] Es besteht daher ein besonderer Bedarf an lagerstabilen (nicht polymerisierenden) und und zugleich farbstabilen (sich nicht verfärbenden) ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, für mannigfache Anwendungen, insbesondere als radikalisch härtende Bestandteile in Lacken.

[0007] Zum speziellen Stand der Technik werden folgende Druckschriften genannt:
 WO 99/01410 (Betzdearborn Inc.) = D1;
 WO 90/07483 (Henkel KGaA) = D2;
 Derwent Abstract: JP 58201725 A (EISAI Co. Ltd.) = D3;
 WO 99/48997 (CIBA Specialty Chemical Holding Inc.) = D4; und
 DE 195 21 848 A1 (BASF AG) = D5.

[0008] Die D1 setzt sich mit der Inhibition der Polymerisation von Monomeren auseinander. D1 offenbart insbesondere eine Methode zur Verhinderung der Polymerisation von Vinylmonomeren bei Herstellung, Lagerung und Transport. Insbesondere zeigt die D1, dass alpha-Tocopherol sehr wirksam die Polymerisation von Isopren und Acrylnitril inhibiert. Daneben beschreibt die D1, dass alpha-Tocopherol und Hydrochinon bei der Inhibition der Polymerisation von Acrylnitril synergistisch, also überadditiv, wirken. Zur Bestimmung der Wirksamkeit der Polymerisationsinhibition wurde in der D1 eine Induktionszeit gemessen. Hierbei handelt es sich um die Zeit, bis zu der unter definierten Bedingungen eine Polymerisation des Monomeren durch Zugabe der Inhibitoren unterdrückt werden konnte.

[0009] Eine weitere Schrift, welche die Stabilisierung von Monomeren betrifft, ist die D2. Hierin wird ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole beschrieben. Hierbei wird die Stabilisierung mit Tocopherol in der sauren Veresterung von Methacrylsäure mit Alkoholen offenbart. Weiter wird in der D2 ausgeführt, dass für die Herstellung strahlenhärtbarer (Meth)acrylsäureester mit hoher Reinheit und insbesondere geringer Eigenfarbe drei Typen von Stabilisatoren besondere Bedeutung zukommt. Dies sind Hydrochinon selbst, Di-tert.-Butylhydrochinon und sterisch gehinderte Phenolverbindungen von der Art der Tocopherole, vor allem alpha-Tocopherol. Nach der D2 führt der Einsatz von Di-tert.-butylhydrochinon bei der Herstellung (Urmesterung) problemlos zu hellfarbigen lagerstabilen (Meth)acrylsäureestern. Auch die Verwendung von Tocopherolen führt vergleichsweise problemlos zu hellfarbigen Produkten der gewünschten Art. Treten bei der Herstellung Farbverschlechterungen auf, so die D2, so lassen sich diese ohne Schwierigkeit durch eine Nachbehandlung mit Aluminiumoxid beseitigen. Angaben zur Farbstabilisierung von Monomeren während der Lagerung (also nach der Herstellung) sind der D2 nicht entnehmbar.

[0010] Die folgenden Druckschriften betreffen die Stabilisierung von Polymeren.

[0011] Die D3 betrifft die Verhinderung des Verfärbens ("browning") von Polymeren. Es wird eine Zusammensetzung für Lacke oder Bindemittel offenbart, die ein Copolymer aus Dimethylaminomethylmethacrylat und Methylmethacrylat Einheiten aufweist sowie Tocopherol. Das "Browning" des in organischen Lösungsmitteln und Wasser leicht löslichen Copolymers wird durch die Zugabe von Tocopherol verhindert.

[0012] Die D4 betrifft die Stabilisierung von Polymeren (organischen Materialien), insbesondere Polyolefinen, gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau (Degradation), mit einer Stabilisatormischung aus wenigstens einem monomeren oder oligomeren organischen Biphosphit zusammen mit wenigstens einem Benzofuran-2-on oder alpha-Tocopherol (Vitamin E). Es zeigt sich jedoch in den Beispielen der D4 (Beispiel 2a), dass bei der Zugabe der Benzofuran-2-on Verbindung, die als gleichwirkende Alternative zu Tocopherol verstanden wird, eine Erhöhung des Yellowness Index beobachtet wird, was wiederum darauf hindeutet, dass eine ernste Verfärbung des stabilisierten Polymermaterials vorliegt. Eine Verbesserung der Farbstabilisierung während der Extrusion ist hier eindeutig auf die organische Phosphitverbindung zurückzuführen (Beispiel 2b).

[0013] Eine weiteres Dokument aus dem Stand der Technik, welches sich mit der Stabilisierung von polymerem Ma-

terial befasst ist die D5. Hierin wird die Stabilisierung von Polymerisaten des Styrols oder von Polymerisaten einer (Meth)acrylverbindung gegen Abbau durch Licht und/oder Wärme und/oder Luftsauerstoff mit einer Mischung aus einem organischen Phosphit und alpha-Tocopherol beschrieben. Über die Farbstabilität der stabilisierten Formmasse bei Lagerung wird jedoch nichts ausgesagt.

[0014] Gegenüber dem hierin angegebenen und diskutierten Stand war es Aufgabe der Erfindung, eine Möglichkeit zur wirksamen Stabilisierung der Farbe von bereits einer Grundstabilisation aufweisenden ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, zu finden. Dabei soll vor allem das Auftreten von Verfärbungen bei der Lagerung vermieden werden, die sich in der Praxis immer wieder bei an sich ausreichend gegen Polymerisation stabilisierten ethylenisch ungesättigten Monomeren zeigten. 5

[0015] Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere Aufgaben, die zwar nicht im einzelnen wörtlich genannt wurden, die sich jedoch aus der einleitenden Diskussion des Standes der Technik ohne weiteres erschließen oder wie selbstverständlich ableiten lassen durch eine Verwendung mit allen Merkmalen des unabhängigen Hauptanspruches. 10

[0016] Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Verwendung sind Gegenstand der auf den unabhängigen Verwendungsanspruch rückbezogenen Ansprüche. 15

[0017] Dadurch, daß man wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Tocopherole zur Farbstabilisierung von ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, die bereits wenigstens einen Polymerisationsinhibitor zur Grundstabilisierung oder Lagerstabilisierung aufweisen, verwendet, gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise, die Verfärbung von Monomeren bei der Lagerung zu vermeiden. 20

[0018] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Zugabe von Tocopherol zu einer gewöhnlich stabilisierten Monomerlösung die Farbstabilität bei Vinylmonomeren erhöht, d. h. dessen Zugabe im ppm-Bereich der Verfärbung von Monomeren entgegenwirkt. Es konnte mit einer Reihe von Versuchen gezeigt werden, dass die Farbzahl bei gegebener Stabilisatormischung ohne Tocopherol kontinuierlich zunimmt, während mit Tocopherol keine bis mäßige Farbzunahme beobachtet wurde. 25

[0019] Im Rahmen der Erfindung wird eine Tocopherolverbindung zur Stabilisierung der Farbe von ethylenisch ungesättigten Monomeren verwendet. 25

[0020] Bei den im Sinne der Erfindung verwendbaren Tocopherolverbindungen handelt es sich um in 2-Stellung mit einem 4,8,12-Trimethyltridecyl-Rest substituierte Chroman-6-ole (3,4-Dihydro-2H-1-benzopyran-6-ole). Zu den erfindungsgemäß vorzugsweise einsetzbaren Tocopherolen gehören alpha-Tocopherol, beta-Tocopherol, gamma-Tocopherol, delta-Tocopherol, zeta2-Tocopherol und eta-Tocopherol, alle der vorgenannten Verbindungen jeweils in der (2R, 4'R, 8'R)-Form, sowie alpha-Tocopherol in der (all-rac)-Form. Bevorzugt sind alpha-Tocopherol in der (2R, 4'R, 8'R)-Form (Trivialname: RRR-alpha-Tocopherol) sowie das synthetische racemische alpha-Tocopherol (all-rac-alpha-Tocopherol). Hiervon wiederum ist letztgenanntes aufgrund des relativ niedrigen Preises besonders interessant. 30

[0021] Die Menge an Tocopherolverbindung, die zur Stabilisierung der Farbe von grundstabilisierten Monomeren anwendbar ist kann je nach Monomer und gewünschter Effizienz über einen weiten Bereich differieren. Für viele Einsatzbereiche sind Mengen von bis zu 1000 ppm, bezogen auf die Summe der Gewichte aus Monomer und Tocopherolverbindung, ausreichend. Häufig genügen schon sehr geringe Zusatzmengen von 10 ppm um eine erkennbare Verbesserung der Farbstabilität zu erzielen. Sollte man weniger als 10 ppm einsetzen, so ist jedoch eine wesentliche Farbstabilisierung im allgemeinen nicht wahrnehmbar. Ein günstiger Bereich für die zuzusetzende Menge liegt daher zwischen 10 und 1000 ppm an Tocopherolverbindung bezogen auf die Summe der Gewichte aus Monomer und Tocopherolverbindung. Sehr gute Ergebnisse werden im Zugabebereich 100 bis 800 ppm erzielt. Eine besondere Ausgestaltung der Erfindung sieht die Verwendung in einer Menge von 200 bis 600 ppm vor. Ganz besonders zweckmäßig werden etwa 400 ppm Tocopherolverbindung verwendet. 35

[0022] In Zusammenhang mit der Erfindung sind ethylenisch ungesättigte Monomere Verbindungen, die zumindest eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung aufweisen. Zu diesen ethylenisch ungesättigten Monomeren gehören u. a. Vinylester, (Meth)acrylsäure, Ester der (Meth)acrylsäure, beispielsweise Methyl- und Ethyl(meth)acrylat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie beispielsweise Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole, Vinyl- und Isopropenylether, Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid, und Diene, wie beispielsweise Divinylbenzol. 40

[0023] Die Schreibweise (Meth)acryl umfasst Methacryl, Acryl und Mischungen aus beiden. 45

[0024] Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere sind (Meth)acrylsäure sowie Derivate der (Meth)acrylsäure. Diese Verbindungen können beispielsweise gemäß Formel 1 dargestellt werden, 50



worin der Rest R^1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe, der Rest R^2 Wasserstoff, einen Arylrest, der auch Heteroatome enthalten kann, wie beispielsweise Phenyl und Imidazol, sowie einen gradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen darstellt, der sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein kann, und auch Heteroatome, wie beispielsweise Stickstoff und/oder Sauerstoff enthalten kann, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Isobornyl, Vinyl, Propenyl, Butinyl, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl, 2-(N,N-Dimethylamino)propyl, 2-Hydroxypropyl und 2-Hydroxyethyl. 60

[0025] Zu diesen Verbindungen gehören u. a. 65

Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat,
Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat,

n-Butyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat,
Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie
2-Hydroxyethyl(meth)acrylat,
2-Hydroxypropyl(meth)acrylat,

5 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und
3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, sowie
Aminoalkyl(meth)acrylate, wie
Dimethylaminoethylethacrylat (DMAEMA).

[0026] Die den (Meth)acrylsäureestern entsprechenden (Meth)acrylsäureamide sind ebenfalls eine bevorzugte Gruppe
10 von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Hierzu gehört beispielsweise N-Dimethylaminopropylmethacrylamid
(DMAPMA).

[0027] Die ethylenisch ungesättigten Monomere können einzeln oder als Mischung in der erfundungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sein.

[0028] Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen, deren Farbe nach dem Prinzip der Erfindung stabilisiert wird, sind die Hydroxylalkyl(meth)acrylate.

[0029] Von besonderem Interesse ist dabei die Verwendung zur Farbstabilisierung einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyethylacrylat (HEA),

Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), 2-Hydroxypropylacrylat (2-HPA), 2-Hydroxypropylmethacrylat (2-HPMA),

20 3-Hydroxypropylacrylat (3-HPA),

3-Hydroxypropylmethacrylat (3-HPMA),

2,3-Dihydroxypropylacrylat,

2,3-Dihydroxypropylmethacrylat,

1,3-Diacryloyl-glycerin, 1,3-Dimethacryloyl-glycerin,

Trimethylopropanmonoacrylat,

25 Trimethylopropanmonomethacrylat,

Trimethylopropantriacylat und

Trimethylopropandimethacrylat.

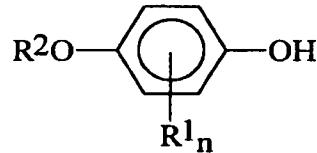
[0030] Vor allem auch Veresterungsprodukte der (Meth)acrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen lassen sich durch die erfundungsgemäße Verwendung von Tocopherol dauerhaft und wirksam hinsichtlich der Farbe stabilisieren.

30 [0031] Als besonders bevorzugt zu stabilisierende Veresterungsprodukte seien die (Meth)acrylsäurester von Polyalkoholen genannt aus der Gruppe, die umfasst:

Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dimethylolpropan, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Trimethylolethan, Hexantriol-1,3,5 und Pentaerythrit.

[0032] Die gemäß der Erfindung hinsichtlich der Verfärbung zu stabilisierenden Monomeren weisen zur Grundstabilisierung bereits wenigstens eine stabilisierend wirkende Verbindung auf. Diese wird zur Inhibierung der Polymerisation eingesetzt.

[0033] Polymerisationsinhibitoren sind bereits bekannt. So können beispielsweise 1,4-Dihydroxybenzole zur Stabilisierung zugegeben werden. Es können jedoch auch anders substituierte Dihydroxybenzole zum Einsatz kommen. Allgemein lassen sich derartige Inhibitoren mit der allgemeinen Formel (II) wiedergeben



(II)

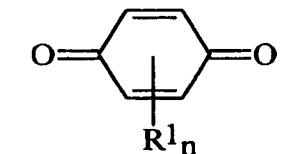
worin

R¹ Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br;

n eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist; und

R² Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

55 [0034] Es können jedoch auch Verbindungen mit 1,4-Benzochinon als Stammverbindung eingesetzt werden. Diese lassen sich mit der Formel (III) beschreiben



(III)

worin

65 R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br; und

n eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist.

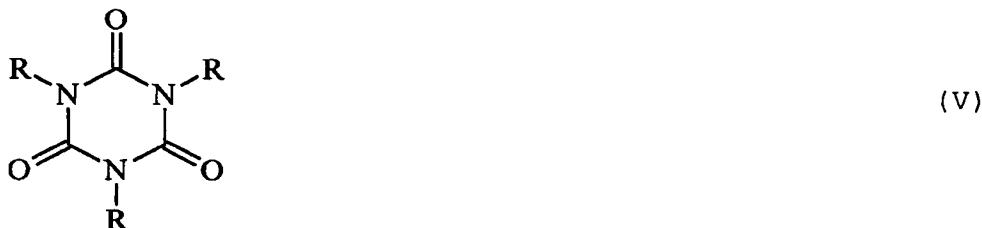
[0035] Ebenso werden Phenole der allgemeinen Struktur (IV) eingesetzt.



worin

R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Aryl oder Aralkyl, Propriionsäureester mit 1 bis 4 wertigen Alkoholen, welche auch Heteroatome wie S, O und N enthalten können, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, bedeutet.

[0036] Eine weitere vorteilhafte Substanzklasse stellen sterisch gehinderte Phenole auf Basis von Triazinderivaten der Formel (V) dar:



mit R = Verbindung der Formel (VI)



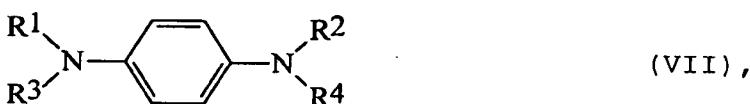
worin

R¹ = C_nH_{2n+1}

mit n = 1 oder 2 ist.

[0037] Eine weitere Gruppe von bekannten Inhibitoren sind Amine, insbesondere sterisch gehinderte Amine.

[0038] Zu diesen gehören insbesondere Phenylendiamine, die durch Formel (VII) darstellbar sind



worin R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig Wasserstoff sowie Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-Reste mit jeweils bis zu 40, vorzugsweise bis zu 20 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff ist.

[0039] Beispielhafte p-Phenylendiamine umfassen p-Phenylendiamin worin die Reste R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff sind;

N-Phenyl-N'-alkyl-p-phenylendiamine beispielsweise, N-Phenyl-N'-methyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-ethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-propyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-n-butyl-p-phenylendiamine, N-Phenyl-N'-isobutyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-sec-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-tert-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-n-pentyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-n-hexyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-1-methylhexyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin;

N-Phenyl-N',N'-dialkyl-p-phenylendiamine, wie beispielsweise N-Phenyl-N',N'-dimethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N',N'-diethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N',N'-di-n-butyl-p-phenylendiamin N-Phenyl-N',N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-methyl-N'-ethyl-p-phenylendiamin;

N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie beispielsweise N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin und N,N'-Diethyl-p-phenylendiamin;

N,N'-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie beispielsweise N,N'-Diisopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diisobutyl-p-phenylendiamin;

DE 101 31 479 A 1

N,N'-Diaryl-phenyldiamine, wie beispielsweise N,N'-Diphenyl-p-phenyldiamin; N,N,N'-Trialkyl-p-phenyldiamine, wie beispielsweise N,N,N'-Trimethyl-p-phenyldiamin, N,N,N'-Triethyl-p-phenyldiamin.

[0040] Darüber hinaus bilden Phenazin-Farbstoffe eine weitere bevorzugte Gruppe. Diese umfassen insbesondere Indulin und Nigrosin. Nigrosin entsteht durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und salzaurem Anilin mit metallischem Eisen und FeCl₃. Hierbei sind alkohollösliche Anilinfarbstoffe bevorzugt, die beispielsweise 5 Benzolkerne umfassen können, wie Dianilido-N,N-diphenylphenosafranin. Diese Stoffe sind weithin bekannt und können kommerziell erhalten werden.

[0041] Besonders erfolgreich werden die Verbindungen 1,4-Dihydroxybenzol, 4-Methoxyphenol, 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-tert.butylphenol, 2,2-Bis[3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl-1-oxopropoxymethyl]1,3-propandylester, 2,2'-Thiodiethylbis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat, Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl-2,2-Methylenbis-(4-methyl-6-tert.butyl)phenol, Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion, Tris (3,5-ditert.butyl-4-hydroxy)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H) trion, tert.-Butyl-3,5-dihydroxybenzol oder Diphenyl-p-phenyldiamin (DPPD), wobei hier von wiederum ganz besonders zweckmäßig Hydrochinonmonomethylether (4-Methoxyphenol) ist.

[0042] Die genannten Inhibitoren sind kommerziell erhältlich.

[0043] Als Grundstabilisierung für ethylenisch ungesättigte Verbindungen können die genannten Verbindungen allein oder in Mischung von zwei oder mehr Verbindungen eingesetzt werden.

[0044] Bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung beträgt der Anteil der für die Grundstabilisierung der Monomeren verantwortlichen Inhibitoren einzeln oder als Mischung für viele Anwendungen 0,01–0,5% (wt/wt).

[0045] Für einige Anwendungen kann es von besonderem Vorteil sein, zur Grundstabilisierung eine Mischung von N,N-Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-Phenylhydroxylamin ("Kupferron") einzusetzen. N-Nitroso-N-Phenylhydroxylamin ist eine saure Verbindung, wobei deren Salze, wie beispielsweise das Ammonium-, Aluminium-, Kupfer-, 25 Lithium-, Natrium-, Kalium- und Rubidiumsalz, ebenfalls eingesetzt werden können.

[0046] Die Kombination der Verbindungen N,N-Diethylhydroxylamin und N-Nitroso-N-Phenylhydroxylamin kann bei der Grundstabilisierung zu einer synergistischen Wirkung führen.

[0047] Synergismus bedeutet hierbei, daß die inhibierende Wirkung der Kombination größer ist als die Inhibition, die aufgrund der Wirksamkeit der einzelnen Verbindungen erwartet werden kann.

[0048] Das Verhältnis von Farbstabilisator zu Grundstabilisator ist bei der erfundungsgemäßen Verwendung variabel. Für viele Monomere ist eine Verwendung in einem Verhältnis (w/w) von Verbindung aus der Gruppe der Tocopherole zu Polymerisationsinhibitor (Grundstabilisator) wie 1 : 10 bis 10 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 8 : 1, zweckmäßig.

[0049] Die erfundungsgemäß stabilisierte Monomerzusammensetzung kann weitere Bestandteile enthalten. Hierzu gehören Lösungsmittel, wie beispielsweise Benzol, Toluol, n-Hexan, Cyclohexan, Methylisobutylketon sowie Methyl-35 ethylketon.

[0050] Des weiteren können bekannte Zusatzstoffe, wie Antioxidantien, Biostabilisatoren, chemische Treibmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel, Farbmittel, Gießverbesserungsmittel, Füllstoffe, Gleitmittel, Haftvermittler, Katalysatoren, Lichtschutzmittel, optische Aufheller, organische Phosphorverbindungen, Öle, Pigmente, Schlagzähigkeitsverbesserer, Verstärkungsmittel, Verstärkungsfasern, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher bevorzugte Komponenten der entsprechend der erfundungsgemäßen Verwendung stabilisierten Monomerzusammensetzung sein.

[0051] Die durch erfundungsgemäße Verwendung stabilisierten Zusammensetzungen können durch Mischen von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer und einer stabilisierend wirkenden Menge eines Grundstabilisators sowie wenigstens einer Tocopherolverbindung erhalten werden.

[0052] Vinylmonomere, insbesondere HEMA, finden Verwendung in Clearcoat- und High Solid-Lacken. Der Einsatz von farblosen Ausgangsstoffen wirkt sich hierbei besonders günstig auf die Farbe des Endprodukts aus. Der Einsatz von bestimmten Hydroxyalky(meth)acrylaten in den oben genannten Anwendungen ist bereits in EP 0882750 und US 5753756 beschrieben.

[0053] Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfin-50 dung, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

I. Methoden

I.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

[0054] Die Durchführung der Versuche erfolgte durch Zusatz von Additiven zu endkonfektionierten Monomeren, die zur Polymerisationsinhibition eine in den Beispielen angegebene Grundstabilisierung (Stabilisierung mit 200 ppm Hydrochinonmonomethylether (HQME)) aufwiesen, mit den in der Tabelle aufgeführten Konzentrationen. Die Proben wurden im Vergleich zu den entsprechenden Blindwertproben bei 50°C einem Lagertest unterzogen. Dabei wurden in Abhängigkeit von der Zeit in bestimmten Abständen die Pt/Co-Farbzahl in Anlehnung an DIN/ISO 6271 ermittelt. Außerdem wurde mittels Nephelometrie die Trübung der Proben bestimmt, um so die Polymerisationsinhibition zu überprüfen.

I.2. Bestimmung der Trübung von flüssigen, organischen Verbindungen (Nephelometrie)

65

I.2.1. Prinzip

[0055] Ein Lichtstrahl wird durch die Probe geleitet. Mit Fotozellen wird das im Winkel von 90° gestreute Licht, das

DE 101 31 479 A 1

vorwärts gestreute Licht und das Durchlicht gemessen. Auf elektronischem Wege wird das Verhältnis des Ausgangs der Fotozelle für die 90°-Messung zur Summe der Ausgänge der anderen beiden Fotozellen gebildet und so eine ausgezeichnete Linearität erreicht und der Einfluß der Farbe ausgeschaltet. Durch die Konstruktion des optischen Systems ist das Streulicht zu vernachlässigen. Streulicht bei nephelometrischen Messungen ist der Teil des Lichtes, der das Fotoelement erreicht, der aber nicht auf Lichtstreuung in der Probe zurückzuführen ist. Die zu untersuchenden Proben werden unter Einsatz eines Trübungsmessergerätes gemessen. Der HACH* Ratio-Trübungsmesser ist ein Labor-Nephelometer, mit dem Trübungen bis zu 199 Trübungseinheiten (NTU) auf Basis Formazin auch in farbigen Proben gemessen werden können. Auch Lösungen mit einer höheren Trübung können nach Verdünnung der Probe mit gefilterter Probenlösung und anhand einer einfachen Berechnung gemessen werden.

[0056] * Das Gerät ist unter dem US-Patent 4 198 161 der Hach-Company registriert.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

I.2.2. Technische Daten des Ratio-Trübungsmesser

Eichstandard: Formazin

Probengröße: 30 ml

Küvette: 25 × 95 mm; Glasfläschchen mit Schraubkappe

Betriebstemperaturbereich: +10° bis +45°C

Reaktionszeit: weniger als 15 Sekunden bis zur Erreichung des Gleichgewichts im größten Meßbereich

Reproduzierbarkeit: 1% des Meßbereichs plus ± 1 bei der kleinsten Stelle

Genauigkeit: $\pm 2\%$ des Meßbereichs plus ± 1 bei der kleinsten Stelle

Meßbereich: 0–200 NTU

I.2.3. Probenvorbereitung

a. Gerät einschalten und ca. 15 Minuten Aufwärmzeit abwarten;

b. Meßbereich einschalten und den entsprechenden Trübungstandard einsetzen und noch einmal ca. 15 Minuten warten;

c. Die Anzeige muß bei $\pm 5\%$ des Nennwertes liegen (ansonsten muß nachgeeicht werden);

d. Eine saubere Küvette bis zur Markierung mit Prüfflüssigkeit füllen und einstellen;

e. Die Trübung der Probe erscheint auf der Digitalanzeige;

I.2.4. Bedeutung und Signifikanz der Messungen

< 2 NTU: für das Auge nicht erkennbar

2 bis 5 NTU: für das Auge gerade erkennbar

> 5 NTU: deutliche Trübung

> 20 NTU: starke Trübung

I.3. Photometrische Bestimmung der Platin-Kobalt-Farbzahlf von Monomeren

I.3.1. Prinzip

[0057] Der visuelle Vergleich mit Farbstandardlösungen der Platin-Kobalt-Skala wird durch eine Messung der Extinktion der Probe bei den Wellenlängen 460 und 620 nm ersetzt. Die Extinktionsdifferenz $E_{460\text{ nm}} - E_{620\text{ nm}} = \Delta E$ steht in linearer Beziehung zur Farbeinheit der Platin-Kobalt-Standards. Bei Auftragung der Farbzahl als Funktion von ΔE erhält man eine Kalibriergerade, deren Steigungsmaß direkt als "Faktor" zur Berechnung der Farbzahl dient. Voraussetzung ist, daß die zu untersuchende Probe der Farbcharakteristik, d. h. im Farbton weitgehend der Platin/Kobalt-Skala entspricht. Synonyme für die Platin-Kobalt-Farbzahlf sind APHA- bzw. Hazen-Zahl.

I.3.2. Durchführung

I.3.2.1. Geräte

[0058] Spektralphotometer oder Filterphotometer mit Filtern für die Bereiche 460 bzw. 620 nm; 5 cm und 1 cm Küvetten Waage (d = 1 mg); Messkolben; Messzyylinder

55

I.3.2.2. Kalibriersubstanzen

Kaliumhexachloroplatinat (IV) (K_2PtCl_6)

Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat ($\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$)

Konz. Salzsäure p. a. 32%

I.3.2.3. Aufstellung der Kalibrierfunktion

I.3.2.3.1. Herstellung des Farbstandards

[0059] Es werden 1,245 g Hexachloroplatinat (IV) und 1,000 g Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat in VE-Wasser gelöst; es werden 118,8 ml der konz. Salzsäure zugesetzt und mit VE-Wasser in einem 1000 ml-Meßkolben zur Eichmarke aufge-

DE 101 31 479 A 1

füllt. Diese Lösung besitzt eine Pt/Co-Farbzahl von 500, vorausgesetzt, dass sie den in der folgenden Zusammenstellung für die Durchlässigkeit bzw. Extinktion angegebenen Grenzwerten entspricht, wenn sie in einer 1 cm-Küvette mit dem Spektralphotometer gegen VE-Wasser gemessen wird.

	Wellenlänge (nm)	Durchlässigkeit	Extinktion
5	430	0,759 bis 0,776	0,110 bis 0,120
10	455	0,716 bis 0,741	0,130 bis 0,145
15	480	0,759 bis 0,785	0,105 bis 0,120
	510	0,861 bis 0,881	0,055 bis 0,065

I.3.2.3.2 Herstellen und Messen der Pt/Co-Standard-Vergleichslösungen

20 [0060] Aus der Pt/Co-Stammlösung lassen sich Pt-Co-Standard-Vergleichslösungen für den erforderlichen Messbereich (0-500 der Farbskala) herstellen, indem entsprechende Volumina an Standardlösung in 100 ml Meßkolben gegeben werden, die mit VE-Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt werden. Die Volumina an Stammlösung für die gewünschten Pt-Co-Standard-Vergleichslösungen können der folgenden tabellarischen Zusammenstellung entnommen werden:

Pt-Co-Standard-Vergleichslösungen

	Farbe Pt-Co-Farbzahl	Volumen der Stammlösung ml
30	0	0
35	5	1
40	10	2
45	15	3
50	20	4
55	30	6
60	40	8
	50	10
	70	14
	100	20
	150	30
	200	40
	300	60
	400	80
	500	100

[0061] Die hergestellten Pt-Co-Standard-Vergleichslösungen werden in 5 cm-Küvetten mit dem Spektralphotometer oder einem Filterphotometer mit den entsprechenden Filtern bei 460 und 620 nm gemessen. (Referenzküvette enthält VE-Wasser). Die Pt/Co-Farbzahlen und die zugehörigen, gemessenen Extinktionsdifferenzen ($E_{460\text{ nm}} - E_{620\text{ nm}}$) ergeben eine lineare Beziehung. Das Steigungsmaß dieser Kalibriergeraden kann graphisch oder besser durch Regressionsrechnung ermittelt werden und dient als Grundlage der Pt/Co-Farbzahlberechnung (= Faktor).

DE 101 31 479 A 1

I.3.2.4. Beurteilung der Proben und photometrische Messung

I.3.2.4.1. Visuelle Beurteilung

[0062] Vor der eigentlichen Messung muß visuell geprüft werden, ob die Probe der Farbcharakteristik (Gelbtön, z. B. durch Vergleich mit den Standard-Vergleichslösungen) der Pt/Co-Farbskala entspricht oder davon abweicht. Ist letzteres der Fall, so erfolgt keine Messung. Zeigt die Probe eine Trübung ist die Angabe der Farbzahl nach der hier zugrunde liegenden Farbskala nicht sinnvoll. Trübungen können bei ungefärbten Proben Farbzahlen > 100 vortäuschen.

5

I.3.2.4.2. Photometrische Messung

10

[0063] Wenn die Farbcharakteristik übereinstimmt, wird die zu messende Flüssigkeit in eine 5 cm-Küvette eingebracht und die Küvette verschlossen. Sie muß frei sein von Luftblasen oder Schlieren. Nun wird die Extinktion der Probe mit einem Spektralphotometer oder einem Filterphotometer mit den entsprechenden Filtern bei 460 und 620 nm gegen VE-Wasser gemessen und die Extinktionsdifferenz errechnet.

15

I.3.2.5. Berechnung der Pt/Co-Farbzahl (APHA-Zahl)

$$\text{Pt/Co-Farbzahl} = (E_{460 \text{ nm}} - E_{620 \text{ nm}}) \times \text{Faktor (5 cm)}$$

Faktor (Spektralphotometer Cary 1 Varian) = 755,2

20

[0064] Da der Faktor gerätespezifisch unterschiedliche Werte annehmen kann, ist er nach 1.3.3.3. jeweils zu ermitteln. Treten bei 620 nm Extinktionen < 0 auf, so wird ebenfalls die Differenz gebildet; d. h. zu dem Extinktionswert bei 460 nm addiert sich der Zahlenwert der Extinktion bei 620 nm.

25

I.3.2.6 Ergebnisangabe

[0065] Ist die Probe durchlässiger als VE-Wasser, d. h. bei 460 und 620 nm werden Extinktionen zwischen 0 und negativen Werten erhalten, so wird grundsätzlich < 5 angegeben.

[0066] Liegt die berechnete Farbzahl zwischen 0 und 5, so wird < 5 angegeben.

30

[0067] Liegt die berechnete Farbzahl zwischen 5 und 200, so wird das Ergebnis auf ganze Zahlen gerundet angegeben.

[0068] Liegt die berechnete Farbzahl zwischen 200 und 500, so wird das Ergebnis auf 5 Einheiten gerundet.

I.4. Verfahren zur Bestimmung der Polymerisationszeit (PZ-Messung)

I.4.1. Thermische Polymerisation im Ölbad

35

[0069] In einem Reagenzglas (18 × 180 mm) werden 20 g des zu prüfenden Ansatzes eingefüllt. Mit Hilfe eines speziell angefertigten, durchbohrten [®]Plexidur-Stopfens wird ein einseitig abgeschmolzenes Glasrohr (Durchmesser 7 mm) im Reagenzglas zentriert. Die Länge des abgeschmolzenen Glasrohrs beträgt etwa 75 mm. Es endet etwa 1,8 cm über dem Reagenzglasboden. In diesem Glasrohr wird eine kleine Menge eines hochsiedenden Weichmachers als Wärmeübertragungsmittel eingefüllt und ein Fe/Konstantan-Thermoelement eingetaucht. Zu Beginn der Polymerisationszeitmessung wird das Reagenzglas mit dem zu prüfenden Ansatz in ein auf Polymerisationstemperatur vorgeheiztes Umwälz-Bad-Thermostat eingetaucht. Die Eintauchstiefe wird mit Hilfe eines Kunststoffrohres reproduzierbar eingestellt. Das Niveau des Ölbades liegt dabei mindestens 1 cm über dem Flüssigkeitsspiegel im Reagenzglas. Gleichzeitig mit dem Einfüllen des Reagenzglases ins Ölbad wird eine PC-gestützte Temperaturmessstelle mit sechs Messstellen eingeschaltet. Es wird der Temperatur/Zeitverlauf aufgezeichnet und ausgewertet. Nachdem die Polymerisation weitgehend abgelaufen ist, wird die Messung abgebrochen.

40

I.4.2.

45

[0070] Als Meßwerte werden meßstellenabhängig die Zeit bis zum Erreichen des Temperaturmaximums und die PolymerisationsspitzenTemperatur erhalten und aufgezeichnet.

50

II. Ergebnisse

55

II.1. HEMA-Farbstudie an zwei Chargen (A und B) Angabe der Pt-Co-Farbzahl gemäß I.3.3.

[0071] Die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengefasst:

60

65

DE 101 31 479 A 1

30°C-Lagerung

	Charge A	Charge A	Charge B	Charge B
5				
		+ 400 ppm Tocopherol		+ 400 ppm Tocopherol
10				
Beginn der Studie	< 5	< 5	< 5	< 5
nach 2 Wochen	10	8	7	8
nach 4 Wochen	8	5	5	6
nach 6 Wochen	13	10	10	10
nach 8 Wochen	14	9	11	9
nach 10 Wochen	15	9	13	9
25				

50°C-Lagerung

	Charge A	Charge A	Charge B	Chage B
30				
		+ 400 ppm Tocopherol		+ 400 ppm Tocopherol
35				
Beginn der Studie	< 5	< 5	< 5	< 5
nach 2 Wochen	21	11	22	10
nach 4 Wochen	22	8	18	9
nach 6 Wochen	25	12	20	11
nach 8 Wochen	24	13	19	13
nach 10 Wochen	23	13	19	12
50				

II.2. HEMA-Polymeretest an gelagerten Proben

[0072] Trübungsmessung gemäß I.2. und zwar 1 : 9 in Diethylether.

[0073] Angabe der NTU-Werte.

55 Nach 10 Wochen bei 50°C

	Zusatz	Trübung
60	Charge A	0,35 NTU
	Charge A 400 ppm Tocopherol	0,30 NTU
	Charge B	0,30 NTU
65	Charge B 400 ppm Tocopherol	0,29 NTU

[0074] Die erhaltenen Trübungswerte lassen eindeutig den Schluß zu, dass die Proben keinerlei Polymeranteile enthal-

DE 101 31 479 A 1

ten. An anpolymerisiertem HEMA (0,05% Initiator, 80°C, ca. 50 Min) wurden im Trübungstest Werte > 200 NTU erhalten.

[0075] Die Verbesserung des Trübungswertes durch den Zusatz von Tocopherol ist nur minimal. Das bedeutet, dass der Zusatz von Tocopherol keinen signifikanten Beitrag zur Stabilisierung vor Polymerisation leistet.

[0076] Um dieses Ergebnis zu festigen wurde eine weitere Untersuchung angestellt.

5

II.3 Bestimmung der Polymerisationszeiten (PZ-Test)

[0077] Bei für die Anwendungen (z. B. in Lacken) typischen Verarbeitungstemperaturen wurde die Polymerisationszeit von mit HQME grundstabilisierten Proben untersucht und mit der Polymerisationszeit von Proben verglichen, die zusätzlich eine zum Zwecke der Farbstabilisierung wirksame Menge alpha-Tocopherol aufwiesen.

10

Bedingungen

Vergleichsprobe:

15

Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) stabilisiert mit 200 ppm Hydrochinonmethylether (HQME);

erfindungsgemäße Probe:

Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) stabilisiert mit 200 ppm Hydrochinonmethylether (HQME) und zusätzlich aufweissend 400 ppm Tocopherol;

20

Polymerisationstemperatur: 110°C;

Initiator: 1,0% (w/w) tert-Butylperoatoat;

Vergleichsprobe:

25

Polymerisationzeit: 2,8 min;

Temperaturmaximum: 175,5°C;

Probe gem. Erfindung:

25

Polymerisationszeit: 3,0 min;

Temperaturmaximum: 168,8°C;

[0078] Auch diese Werte belegen, dass ein Zusatz von Tocopherol keinen signifikanten Einfluß auf die Polymerisationsinhibition ausübt. Trotzdem und nicht ohne vorhersehbar jedoch, wird die Farbe von grundstabilisierten Monomeren über die Zeit stabilisiert.

30

Patentansprüche

1. Verwendung wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe der Tocopherole zur Farbstabilisierung von ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, die bereits wenigstens einen Polymerisationsinhibitor zur Grundstabilisierung oder Lagerstabilisierung aufweisen.

35

2. Verwendung nach Anspruch 1 von all-rac-alpha-Tocopherol.

3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einer Menge von 10 bis 1000 ppm bezogen auf die Summe der Gewichte von Tocopherolverbindung und ethylenisch ungesättigtem Monomer.

40

4. Verwendung nach Anspruch 3 in einer Menge von 100 bis 800 ppm bezogen auf die Summe der Gewichte von Tocopherolverbindung und ethylenisch ungesättigtem Monomer.

5. Verwendung nach Anspruch 4 in einer Menge von 200 bis 600 ppm bezogen auf die Summe der Gewichte von Tocopherolverbindung und ethylenisch ungesättigtem Monomer.

45

6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Farbstabilisierung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten.

45

7. Verwendung nach Anspruch 6 zur Farbstabilisierung einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyethylacrylat (HEA),

Hydroxyethylmethacrylat (HEMA),

50

2-Hydroxypropylacrylat (2-HPA),

2-Hydroxypropylmethacrylat (2-HPMA),

3-Hydroxypropylacrylat (3-HPA),

3-Hydroxypropylmethacrylat (3-HPMA),

2,3-Dihydroxypropylacrylat,

2,3-Dihydroxypropylmethacrylat,

1,3-Diacryloyl-glycerin,

55

1,3-Dimethacryloyl-glycerin,

Trimethylolpropanmonoacrylat,

Trimethylolpropanmonomethacrylat,

Trimethylolpropandiacrylat und

Trimethylolpropandimethacrylat.

60

8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Polymerisationsinhibitor oder Grundstabilisator ein Hydrochinon, vorzugsweise Hydrochinonmonomethylether, ist.

9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einem Verhältnis (w/w) von Verbindung aus der Gruppe der Tocopherole zu Polymerisationsinhibitor wie 1 : 10 bis 10 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 8 : 1.

65

10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche farbstabilisierter und polymerisationsinhibierter ethylenisch ungesättigter Monomere, vorzugsweise Hydroxyalkyl(meth)acrylate, in Clearcoatlacken oder High Solid-lacken.

- Leerseite -